(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出題

38 OCT 2004

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



: CLEAR BELLEGI & CLEAR BELLEG HILL A DIA CORRESTOR BUILD BUILD HILL BUILD DE CORRESTOR DE CONTRACTOR DE CORRE

(43) 国際公開日 2003 年11 月13 日 (13.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 03/093324 A1

(51) 国際特許分類7:

C08B 37/00, A23L 1/053

(21) 国際出題番号:

PCT/JP02/08144

(22) 国際出願日:

2002 年8 月8 日 (08.08.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-130212 2002 年5 月1 日 (01.05.2002) JP 特願2002-156166 2002 年5 月29 日 (29.05.2002) JP

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社 (SAN-EI GEN F.F.I., INC.) [JP/JP]; 〒561-0828 大阪府 豊中市 三和町 1 丁目 1 番 1 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 英生 (HAYASHI,Hideo) [JP/JP]; 〒561-8588 大阪府 豊中市 三和町1T目1番11号 三栄源エフ・エフ・アイ 株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA,Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

/続葉有/

(54) Title: METHOD OF MODIFYING GUM ARABIC

(54) 発明の名称: アラビアガムの改質方法

(57) Abstract: A modification method for improving the emulsifying power of gum arabic. In the method, particles of gum arabic are prevented, during a processing step, from arousing or suffering troubles such as adhesion to one another to form a candy-like mass, deposition on the vessel, drying, or scorching. Particles obtained by roughly granulating gum arabic are heated to 40°C or higher in an atmosphere having a relative humidity of 30 to 100% to thereby obtain a modified gum arabic having an excellent emulsifying power. This modified gum arabic is suitable for use as an emulsifying agent for drinks, confectionery, chewing gum, oil-based perfumes, oil-based colorants, oil-soluble vitamins, etc.

(57) 要約:

本発明は、アラビアガムの乳化力を向上させるための改質方法であって、処理工程中に、アラビアガムがお互いに付着して飴状の塊になったり、容器に付着したり、乾燥したり、または焦げたりする等の不都合が生じない方法を提供する。アラビアガムの粗砕物を、相対湿度30~100%の雰囲気下で、40℃以上に加温することによって、乳化力の優れた改質アラビアガムを得ることができる。この改質したアラビアガムは、飲料、菓子、チューイングガム、油性香料、油性色素、油溶性ビタミンなどの乳化剤として好適に利用することができる。

WO 03/093324 A1

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

明細書

アラビアガムの改質方法

5

技術分野

本発明は、アラビアガムの改質方法に関する。より詳細には、本発明はアラビアガムについてその乳化力を向上させる方法に関する。また、本発明はかかる方法によって乳化力が向上したアラビアガム、並びにその用途に関する。

10

15

20

25

背景技術

アラビアガムは、優れた乳化力を備え、さらに高濃度の溶液でも粘性が低いという特性を有することから、従来より食品や医薬品分野において広く乳化剤として使用されている天然高分子である。しかしながら、アラビアガムは、そのまま使用しても満足のいく乳化性能を発揮しないことも知られている。

そこで、従来よりアラビアガムの乳化力を高めるための方法が検討され、提案されている。例えば、かかる方法として、特開平02-49001号公報には、アラビアガムから金属イオンを除いてアラビン酸を取得し、これを加熱変性して乳化力を高める(改質する)方法、また、特開2000-166489号公報には、乾燥減量が50重量%以下のアラビアガムを60~140℃で30分以上加熱して変性することにより乳化力を高める(改質する)方法が記載されている。

しかしながら、これらの方法では、加熱工程中にアラビアガムが溶融付着して 飴状の塊になったり、アラビアガムの表面が極度に乾燥したり、焦げたりすると いった問題があった。アラビアガムが溶融すると、容器に付着して取り出しにく くなるという問題が生じる。さらに飴状の塊になると、改質効率が低下して充分 乳化力が向上しなかったり、また乳化剤として使用する際に粉砕して粉体として 調製しにくく、また水に溶解しにくくなるという問題がある。また、アラビアガ ムの表面が極度に乾燥するとアラビアガムの改質が十分に行われず、また焦げや すくなるという問題がある。またアラビアガムが焦げると、乳化力の低下の他、 臭いが生じたり、炭などの不溶物が生じるという問題の他、アラビアガムを溶か

した溶液が黒っぽくなるという不都合が生じる。

発明の開示

本発明は、上記の問題を軽減もしくは解消して、さらに優れた乳化力を備えるようにアラビアガムを改質する方法を提供することを目的とする。具体的には、本発明は、アラビアガムの乳化力を効率よく高める方法を提供すること、並びに高い乳化力を有するように改質したアラビアガムを、飴状の塊になったり容器に付着するという問題、さらに極度に乾燥したり、焦げるという不都合なく取得する方法を提供することを目的とする。

10 さらに本発明は、こうして得られた乳化力に優れたアラビアガム、並びに該ア ラビアガムの乳化剤としての用途を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねていたところ、アラビアガムを特定湿度条件下、特定温度条件下で加温処理することにより、上記目的を達成することができることを見いだした。

- 15 本発明はかかる知見に基づいて開発されたものであり、下記の態様を含むものである:
 - (1) アラビアガムを、相対湿度30~100%の雰囲気下で40℃以上に加温する工程を有する、アラビアガムの改質方法。
- (2) アラビアガムの加温を、相対湿度 $60\sim100\%$ 、好ましくは相対湿度 $70\sim100\%$ の雰囲気下で行う、(1) に記載のアラビアガムの改質方法。
 - (3) アラビアガムの加温を、閉鎖系恒湿条件下で行う(1)または(2)に記載のアラビアガムの改質方法。
 - (4) アラビアガムを、相対湿度 $30 \sim 80\%$ の雰囲気下で $40 \sim 100\%$ に て加温する工程を有する、(1) 乃至 (3) のいずれかに記載のアラビアガムの改質方法。
 - (5) アラビアガムの加温を、相対湿度 $6.0 \sim 8.0\%$ 、好ましくは相対湿度 $7.0 \sim 8.0\%$ の雰囲気下で行う、(4) に記載のアラビアガムの改質方法。
 - (6) アラビアガムを、相対温度80~100%の雰囲気下で60~150℃ にて加温し、相対温度75%以下の雰囲気下で室温以下に冷却する工程を有する、

ョンの調製方法。

- (1) に記載のアラビアガムの改質方法。
- (7) アラビアガムの加温を60~100℃で行う、(6)に記載のアラビアガムの改質方法。

3

- (8) アラビアガムを、相対湿度80~100%の閉鎖系雰囲気下で60~1 50℃にて加温し、次いで開放系にて室温まで冷却する工程を有する、(1)に記載のアラピアガムの改質方法。
 - (9) アラビアガムの加温を60~100℃で行う、(8) に記載のアラピアガムの改質方法。
- (10) アラビアガムの乳化力向上方法である(1)乃至(9)のいずれかに10 記載のアラビアガムの改質方法。
 - (11) (1) 乃至 (10) のいずれかに記載される方法によって得られる改質アラピアガム。
 - (12) (1)乃至(10)のいずれかに記載される方法によって得られる改 質アラビアガムを有効成分とする乳化剤。
- 15 (13) (1) 乃至(10) のいずれかに記載される方法によって得られる改 質アラビアガムを乳化剤として用いるエマルションの調製方法。
 - (14) エマルションが、精油、油性香料、油性色素、油溶性ビタミン、多価不飽和脂肪酸、動植物油、ショ糖酢酸イソ酪酸エステル、及び中鎖トリグリセライドよりなる群から選択される少なくとも1種の疎水性物質を分散質として有するO/W型またはW/O/W型のエマルションである(13)に記載のエマルシ
 - (15) (13) または (14) に記載される方法によって調製されるエマルション。
- (16) 精油、油性香料、油性色素、油溶性ビタミン、多価不飽和脂肪酸、動植物油、ショ糖酢酸イソ酪酸エステル、及び中鎖トリグリセライドよりなる群から選択される少なくとも1種の疎水性物質を分散質として有するO/W型またはW/O/W型のエマルションである(15)に記載のエマルション。

発明を実施するための最良の形態

15

20

25

(1) アラビアガムの改質方法

本発明は、アラビアガムについてその乳化力を高めるように改質する方法に関する。従って、本発明は「アラビアガムの乳化力を高める方法」、または「乳化力に優れたアラビアガムの調製方法」と言い換えることが可能である。

5 当該本発明の方法は、アラビアガムを相対湿度30~100%の雰囲気下で4 0℃以上に加温することによって実施することができる。

本発明の方法において、改質対象物として用いられるアラビアガム(原料)は、マメ科植物であるアカシア属のアカシア・セネガル(Acacia senegal)やアカシア・セイアル(Acacia seyal)またはこれらの同属植物の幹や枝から得られるゴム状の滲出液を乾燥して調製される天然樹脂(多糖類)である。また、アラビアガム(原料)として、これをさらに精製処理または脱塩処理したものを用いることもできる。

アラビアガム (原料) は、スーダンを始め、エチオピアからセネガルにいたる 北アフリカ一帯 (エチオピア、セネガル、ナイジェリア、アフリカ北部のコルド ファン、ナイル河支流近傍、その他アメラハ地方) で産出されるが、本発明にお いてはその由来を問うことなく、いずれの産地由来のものであってもよい。

また、アラビアガム(原料)は、その水分含量を特に制限するものではない。 通常商業的に入手可能なアラビアガム(原料)は、105℃で6時間加熱乾燥す ることによって減少する水分量(乾燥減量)として40重量%以下、好ましくは 30重量%以下、特に好ましくは20重量%以下を有するものである。本発明に おいても、このような水分含量(乾燥減量)を有するアラビアガム(原料)を、 水分含量にかかわらず、任意に選択し使用することができる。

また通常、アラビアガム(原料)は、塊状物、玉状物、粗粉砕物、顆粒状、粒状、または粉末状の形態で入手することができるが、本発明ではこれらの形態を問わず、いずれの形態のものをも使用することができる。好ましくは、平均粒子径が1mm以上、好ましくは1mmより大きい塊状物、玉状物、粗粉砕物、顆粒状または粒状のものである。粒子径が1mmより極度に小さくなると、加温処理により粒子が相互に付着して糊状もしくは容器に付着してフィルム状になり易くなり、改質効率が低下するという不都合や、その後の取り扱いがしにくくなった

10

15

20

25

り、着色しやすくなる等といった不都合が生じる傾向がある。平均粒子径の上限は特に制限されないが、改質効率の点から100mm以下であることが望ましい。ゆえに好ましくは平均粒子径が1mmより大きく100mm以下であり、より好ましくは $2\sim50$ mmの範囲である。

本発明の改質方法において、アラビアガム(原料)の加温処理は、相対温度30%以上の雰囲気下で40℃以上の温度条件で行われることが望ましい。好ましい温度条件は50℃以上、より好ましくは60℃以上である。後述する実験例で示すように、アラビアガム(原料)の加温処理に採用する温度とそれによって改質されるアラビアガムの乳化力とは正の相関関係にあり、温度が高いほど乳化力が向上し、また短時間に効率よくアラビアガムの乳化力を高めることが可能である。従って、乳化力向上という目的からは、その目的を脱しない限り加温温度の上限は特に制限されるものではない。

しかし、加温温度が100℃、特に150℃を超えると、加温処理によって変色、不溶物の生成や異臭の発生といった不都合が生じる場合がある。特に80%以上の相対湿度条件下での高温処理は、溶融による塊状化や付着の問題が生じ易く、その後の作業や取り扱いに支障が生じる場合がある。よって、加温温度の上限として、好ましくは150℃、より好ましくは100℃、さらに好ましくは0℃、より更に好ましくは0℃、より更に好ましくは00℃、より更に好ましくは00℃、より更に好ましくは00℃、より更に好ましくは00℃、より

また、後述する実験例で示すように、アラビアガム(原料)の加温処理に採用する相対湿度とそれによって改質されるアラビアガムの乳化力とは正の相関関係にあり、相対湿度が高いほど乳化力が向上し、また短時間に効率よくアラビアガムの乳化力を高めることが可能である。通常相対湿度として30%以上を採用することができるが、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは65%以上、特に好ましくは70%以上である。また、乳化力向上という目的からは、その目的を脱しない限り相対湿度の上限は特に制限されるものではない。ゆえに、アラビアガムの加温処理に採用される相対湿度は、通常30~100%、好ましくは50~100%、より好ましくは60~100%、さらに好ましくは65~100%、特に好ましくは70~100%の範囲で適宜選択することができる。

15

20

25

しかし、相対湿度が80%、特に90%を超えると、特に60℃以上の温度で の加温処理工程で塊状物、玉状物、粗粉砕物、顆粒状または粒状等といった形態 を有するアラビアガムがお互いに付着して大きな塊となって(塊状現象)、その 後の取り扱いに支障が生じる傾向がある。加温時の相対湿度として $80\sim10$ 0%、特に80%より高い相対湿度を採用することによって生じるこうした支障 は、後述するように加温処理後に加温時の相対湿度よりも低い湿度条件下、好ま しくは相対湿度75%以下で冷却することによって解消することができるが、こ うした解消手段を採用しない場合には、相対湿度として80%以下を採用するこ とが望ましい。また、温度の上限として好ましくは100℃、より好ましくは9 0℃を採用することが望ましい。 10

こうした場合に、アラビアガムの加温処理に採用される相対湿度は、通常30 $\sim 80\%$ 、または $40\sim 80\%$ 、より好ましくは $50\sim 80\%$ 、さらに好ましく は $60\sim80\%$ 、よりさらに好ましくは $65\sim80\%$ 、特に好ましくは $70\sim8$ 0%の範囲で適宜選択することができる。また、上記各相対湿度条件下での温度 条件としては $40\sim100$ ℃の範囲、特に $40\sim90$ ℃の範囲を好適に例示する ことができる。かかる相対湿度及び温度条件でアラビアガムを加温することによ って、アラビアガムが溶融したり、お互いに付着して塊状になることを防止しな がら、アラピアガムを改質してその乳化力を高めることができる。

なお、アラビアガムの加温処理は、加温処理工程中、アラビアガムを上記温度 範囲でかつ上記相対湿度範囲の雰囲気下に放置することによって実施することが できるが、調製する改質アラビアガムの品質を一定に保持するためには相対湿度 及び温度条件が管理された条件下、好ましくは相対湿度及び温度条件が一定に維 持された恒温恒湿条件下で行うことが好ましい。このため、本発明のアラビアガ ムの加温処理は、アラビアガムを恒温恒湿条件に調整可能な密閉容器(閉鎖系) に収容して実施されることが望ましい。なお、相対湿度の調整には、水蒸気を通 気させたり、所定湿度の空気を循環させる等、特に制限されることなく任意の方 法を採用することができる。

アラビアガムの加温処理は、原料として用いるアラビアガムの形態や加温する 温度及び相対湿度条件によって異なるが、通常数時間~数十日間かけて実施する

20

ことができる。具体的には、原料として平均粒径が 5 mm程度の粗砕物を用いて相対温度 $50\sim75\%$ の雰囲気下で加温する場合を例にとると、 $55\sim60\%$ の加温で $7\sim14$ 日間、 $80\sim90\%$ の加温で 12 時間 ~7 日間を例示することができる。

が述したように、アラビアガムを、例えば温度60℃以上、相対湿度80%以上、特に80%より高い相対湿度下といった高温多湿条件下で加温処理した場合であっても、かかる加温処理後に加温時の相対湿度よりも低い湿度条件下で冷却することによって、アラビアガムがお互いに付着して塊状になることを防止しながら、アラビアガムを改質してその乳化力を高めることができる。

10 かかる方法は、具体的にはアラビアガム(原料)を相対湿度80~100%(好ましくは相対湿度80%より高く100%以下)の雰囲気下で加温し、次いで相対湿度75%以下の雰囲気下で冷却することによって実施することができる。特に、アラビアガムの付着は、相対湿度80~100%(特に相対湿度80%より高く100%以下)の雰囲気下での60℃以上の加温処理によって生じやすい。

よって上記方法は、好ましくは、アラピアガム(原料)を相対湿度80~100% (好ましくは相対湿度80%より高く100%以下)の雰囲気下で60~15 0℃に加温し、次いで相対湿度75%以下の雰囲気下で室温以下になるまで冷却 することによって実施することができる。

なお、本発明において、室温とは、通常の室内温度を意味し、具体的には25 ± 5 \mathbb{C} を挙げることができる。よって、室温以下に冷却するとは、 25 ± 5 \mathbb{C} 以下、より具体的には $1 \sim 25 \pm 5$ \mathbb{C} になるまで冷却することをいう。冷却は、強制的に行うこともできるが、室内(室温条件下)に放置することによっても実施することができる。

上記相対湿度75%以下の雰囲気下での冷却は、具体的には加温後、加温した アラビアガムを相対湿度が75%以下に調整された容器に移し替えて冷却することによって実施することができる。また、上記冷却は、外気と遮断した閉鎖系で 相対湿度80~100%の範囲に調整した条件下で加温した後に、該閉鎖系を開放し(開放系)、外気を通気することによって行うこともできる。

上記本発明の方法によって調製されるアラビアガムは、原料として用いたアラ

ビアガムに比して高い乳化力を発揮するように改質されてなるものである。ゆえ に本発明の方法は、具体的にはアラビアガムの乳化力を高める改質方法であり、 アラビアガムの乳化力向上方法として規定することもできる。また高い乳化力を 有する改質アラビアガムの製造方法として規定することができる。

5

15

(2) 乳化剤及びエマルションの調製方法

上記方法によって調製される改質アラビアガムは、その優れた乳化力において原料として用いた未処理のアラビアガムと明確に区別することができる。改質アラビアガムの乳化力は、通常それを用いてエマルションを調製した場合に、そのエマルションを形成する小滴(分散相)の平均粒子径が1μm以下、好ましくは0.8μm以下、より好ましくは0.7μm以下になることが好ましい。なお、ここで評価の基準となるエマルションは、後述する実験例1(3)に記載する方法で調製することができる。

さらに、調製されたエマルションが経時的に安定であることが望ましい。経時的安定性は、例えば調製したエマルションの平均粒子径を、調製直後〔平均粒子径 (a)〕と60℃で7日間保存した後〔平均粒子径(b)〕に測定し、その差(b-a)で評価することができる。制限されないが、かかる差が1以下、好ましくは0. 3以下、より好ましくは0. 1以下であるようなエマルションが得られることが望ましい。

20 本発明の改質アラビアガムは、乳化剤として、特に食品、医薬品、医薬部外品、または香粧品の分野において、とりわけ経口的に摂取され得る製品の乳化剤として好適に使用することができる。具体的には、飲料、粉末飲料、デザート、チューイングガム、錠菓、スナック菓子、水産加工品、畜産加工品、レトルト食品などの飲食品等の乳化、錠剤等のコーティング材の乳化、油性香料の乳化、油性色素の乳化などに、乳化剤として好適に使用することができる。上記改質アラビアガムはそのまま溶液の状態または粒子状若しくは粉末状にして乳化剤として用いることもできるが、必要に応じてその他の担体や添加剤を配合して乳化剤として調製することもできる。この場合、使用される担体や添加剤は、乳化剤を用いる製品の種類やその用途に応じて、常法に従って適宜選択採用することができる。

10

15

20

例えば、デキストリン、マルトース、乳糖等の糖類やグリセリン、プロピレング リコール等の多価アルコールと混合して使用することができる。

また、本発明は上記改質アラビアガムを乳化剤として使用するエマルションの 調製方法を提供する。当該エマルションは、上記改質アラビアガムを乳化剤とし て使用して、分散質として疎水性物質を親水性溶媒中に分散安定化することによ って調製することができる。ここでエマルションとしては、水中油滴(O/W) 型やW/O/W型のエマルションを挙げることができる。

ここで乳化される疎水性物質は通常エマルション形態に供されるもの若しくは その必要性のあるものであれば特に制限されないが、好ましくは食品、医薬品、 医薬部外品または香粧品分野で用いられるもの、より好ましくは経口的に用いら れることが可能な(可食性)疎水性物質を挙げることができる。

具体的には、オレンジ、ライム、レモン及びグレープフルーツなどの柑橘系植物等の基原植物から得られる各種精油、ペパー、シンナモン及びジンジャーなどの基原植物からオレオレジン方式で得られるオレオレジン、ジャスミンやローズなどの基原植物からアプソリュート方式で得られるアプソリュート、その他、合成香料化合物、及び油性調合香料組成物などの油性香料; β -カロチン、パプリカ色素、リコピン、パーム油カロチン、ドナリエラカロチン及びニンジンカロチンなどの油性色素;ビタミンA、D、E及びKなどの脂溶性ビタミン;ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、及び γ -リノレン酸などの多価不飽和脂肪酸;大豆油、菜種油、コーン油及び魚油などの動植物油脂;SAIB(Sucrose Acetate isobutyrate:ショ糖酢酸イソ酪酸エステル)、またはC6~C12の中鎖トリグリセライドなどの加工食品用油脂及びこれら可食性油性材料の任意の混合物を例示することができる。

上記改質アラビアガムを用いたエマルションの調製方法は、特に制限されず、 水中油滴 (O/W) 型エマルションまたはW/O/W型エマルションの調製に関する常法に従って、疎水性物質と親水性溶媒とを上記改質アラビアガムの存在下で、ホモジナイザーや高圧噴射などを利用して機械的に攪拌混合することによって行うことができる。より具体的には、下記の方法を例示することができる。

まず、改質アラビアガムを水等の親水性溶媒に溶解し、必要に応じて、遠心分

15

20

離又はフィルタープレス等を利用した濾過など、適当な固液分離手段により不純物を除去して、アラビアガム水溶液を調製する。これに、目的の疎水性物質(例えば油脂、また予め油脂に香料や色素を溶解した混合液)を撹拌機等で混合し、予備乳化する。なお、この際、必要に応じてSAIB等の比重調整剤にて比重を調整してもよい。次いで得られた予備乳化混合液を、乳化機を利用して乳化する。

なお、ここで疎水性物質としては前述のものを例示することができるが、油性 香料や油性色素を用いて乳化香料や乳化色素を調製する場合は、上記疎水性物質 として予め油脂に油性香料や油性色素を溶解した混合液を用いることが好ましい。 これによって、より乳化を安定化し、また成分の揮発を予防することができる。

10 また油性香料や油性色素を溶解する油脂としては、特に制限されないが、通常、 中鎖トリグリセライド(炭素数 6~12の脂肪酸トリグリセライド)、及びコー ン油、サフラワー油、または大豆油などの植物油を用いることができる。

乳化に使用する乳化機としても、特に制限はなく、目的とするエマルションの 粒子の大きさや、試料の粘度などに応じて適宜選択することができる。例えば、 機械的に高圧のホモジナイザーの他、ディスパーミルやコロイドミルなどの乳化 機を使用することができる。

乳化工程は、前述するように、親水性溶媒中に、攪拌下、疎水性物質を添加し、 攪拌ペラを回転して予備乳化し、粒子径約2~5μmの乳化粒子を調製した後、 ホモジナイザーなどの乳化機を用いて微細で均一な粒子(例えば、平均粒子径1 μm以下)を調製することによって実施される。

なお、β-カロチンなどの色素の多くは、それ自身、結晶の状態でサスペンションとして存在する。したがって、これらの色素をエマルション(乳化色素)として調製するには、まず色素の結晶を適当な油脂と高温下で混合し溶解してから、親水性溶媒に添加することが好ましい。

25 斯くして改質アラピアガムを用いて調製されるエマルションは、通常(未処理) のアラピアガムを用いて調製したエマルションと比較して、粒子の粒度分布が均 ーであり、かつ、加熱や長期保存、経時変化などの虐待(過酷条件)により、エマルション粒子同士が、凝集したり、合一して粒子が劣化することが有意に抑制されており、非常に安定である。

15

20

実 施 例

以下、本発明の内容を以下の実験例及び実施例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実験例等に何ら制限されるものではない。尚、下記の実験例において、特に記載しない限り、「部」とは「重量部」を、また「%」とは「重量%」を意味するものとする。なお、原料のアラビアガムとしては、スーダン産のAcacia senegalの幹及び枝から採取されたゴム状分泌物の粗砕物(平均粒径5mm程度、水分含量7%、平均分子量20万)を用いた(下記の実験例において「アラビアガム(原料)」と記載する。)。

10 また各処方中、*は三栄源エフ・エフ・アイ(株)の製品であることを意味する。

実験例1

<改質アラビアガム:調製例1~10>

1 k gのアラピアガム (原料) を、表1に示すように、相対温度30%に調整された密閉恒湿容器の中に入れ、40%、50%及び60%の各温度条件下で7日間保存した後、同湿度条件下で室温(25%)まで冷却し、改質アラビアガム (調製例 $1\sim3$)を取得した。同様にして、1 k gのアラピアガム (原料)を、表1に示すように、相対湿度50%並びに70%の下、それぞれ40%、50%及び60%の温度条件下で7日間保存後、室温(25%)まで冷却して改質アラビアガム (調製例 $4\sim6$, $7\sim10$)を取得した。

上記方法で取得した改質アラビアガム (調製例1~10) について、下記に示す方法に従って、外観性状の変化及び平均分子量を調べた。さらに、得られた改質アラビアガムを用いてエマルションを調製し、得られたエマルションの平均粒子径及びその保存安定性を調べ、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

25 (1) 外観性状の変化

得られた改質アラピアガム (調製例1~10) の外観を、目視により未処理のアラピアガム (原料) (平均粒径5mm程度の粉砕物) と対比し、粉砕物同士の付着 (塊状化) や乾燥の有無を観察した。

(2) 平均分子量

得られた改質アラビアガム(調製例 $1\sim10$)を、イオン交換水に溶解し、濾過した後、ゲル濾過カラムクロマトグラフィー(Shodex Ohpak B-Gカラム:昭和電工 (株) 製)にかけることによって、平均分子量を求めた。

(3) 乳化力の評価

WO 03/093324

5 得られた改質アラビアガム(調製例1~10)1kgをそれぞれ水4kgに溶解し、遠心分離により不溶物を取り除き、20重量%のアラビアガム水溶液を調製した。この20重量%アラビアガム水溶液中に、攪拌条件下で、中鎖トリグリセライド(オクタン酸・デカン酸トリグリセライド、O.D.O(商品名、日清製油株式会社製))150gを添加混合し、ホモジナイザー(APV GAULIN社製)にて乳化した(圧力4.4Mpa(450kg/cm²)でのホモジナイズを4回)。

得られたエマルションについて、乳化直後並びにそれを60℃で7日間保存した後の平均粒子径を、粒度分布測定装置 SALD-1100 (レーザー回折式、島津製作所(株)製)を用いて測定した。

なお、一般に乳化剤の乳化力は、調製されるエマルションの平均粒子径が小さいほど、またその粒子径が経時的に安定して保持されるほど、優れていると評価される(「アラビアゴムで乳化した〇/Wエマルションの濁度比法による研究」、薬学雑誌、112(12)906-913、(1992))。また、一般にアラビアガムの乳化力は、アラビアガムの分子量が高いほど、経時的に安定して保持され、優れていると評価される(「エマルションの安定性に及ぼすアラビアゴムの分子量の影響」、薬剤学、42(1)、25-29(1982))。

調製例 $1 \sim 1$ 0 で得られた改質アラビアガムについて求めた (1) 外観性状の変化及び (2) 平均分子量の結果を表 1 に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの (3) 平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表 2 に示す。

<表1>

試 料	加温条件		平均	外観性状の変化
	相対湿度、期間	温度	分子量	
未処理 (アラピアカ゚ム(原料))	_	1	20万	_
調製例1	30%, 7日	40℃	29万	付着,乾燥において変化なし
調製例 2	30%, 7日	50℃	35万	付着,乾燥において変化なし
調製例3	30%, 7日	60℃	46万	付着,乾燥において変化なし
調製例4	50%, 7日	40℃	31万	付着,乾燥において変化なし
調製例 5	50%, 7日	50℃	38万	付着,乾燥において変化なし
調製例 6	50%, 7日	60℃	50万	付着,乾燥において変化なし
調製例7	70%,7日	20℃	20万	付着,乾燥において変化なし
調製例8	70%,7日	40℃	33万	粉砕物の一部が付着している
調製例 9	70%, 7日	50℃	40万	付着,乾燥において変化なし
調製例10	70%, 7日	60℃	53万	付着,乾燥において変化なし

この結果から、アラビアガム (原料) を同一相対湿度条件下で加温する場合、採用する温度が高くなるに従って、得られる改質アラビアガムの平均分子量が温度依存的に増加することが判明した。また、アラビアガム (原料) を同一温度条件下で加温する場合、採用する相対湿度が高くなるに従って、得られる改質アラビアガムの平均分子量が湿度依存的に増加することが判明した。外観性状の変化に関しては、相対湿度30~70%条件下、20~60℃の加温処理ではなんら変化は認められなかった。なお、20℃条件下 (相対湿度70%) での保存では、アラビアガムの改質は認められなかった。

<表2> ๋

5

10

エマルション	加温条件		エマルション	安定性	
調製に使用した アラビアガム	相対湿度,期間	温度	調製直後(a)	60℃7日保存後(b)	(b-a)
未処理		_	1. 20	8. 85	7.65
(アラピアガーム(原料))					
調製例1	30%, 7日	40℃	0. 85	1.79	0.94
調製例2	30%, 7日	50℃	0.75	0.98	0. 23
調製例3	30%, 7日	60℃	0.68	0.78	0.10

調製例4	50%, 7日	40℃	0.85	1.58	0. 73
調製例 5	50%, 7日	50℃	0.72	0.88	0.16
調製例6	50%, 7日	60℃	0.65	0.69	0.04
調製例7	70%, 7日	20℃	1.16	5. 54	4. 38
調製例8	70%, 7日	40℃	0.82	1.40	0.58
調製例9	70%, 7日	50℃	0.71	0.86	0.15
調製例10	70%, 7日	60℃	0.63	0.65	0.02

改質アラビアガム(調製例1~10)を用いて調製したエマルションの乳化力を示すこの結果から、アラビアガムの加温に採用する相対湿度条件が30%から70%と上昇するに従って、得られるエマルションの平均粒子径が湿度依存的に小さくなり、かつその粒子径の経時的安定性が向上することが判明した。またアラビアガムの加温に採用する温度条件が40℃から60℃と上昇するに従って、得られるエマルションの平均粒子径が温度依存的に小さくなり、かつその粒子径の経時的安定性が向上することが判明した。つまり、相対湿度30~70%、40~60℃の条件では、より高い温度、多湿条件下での処理によってより高い乳化力と乳化安定性に優れた改質アラビアガムが調製できることがわかった。

10 また、これらの結果からアラビアガムの乳化力向上(改質化)には、温度40℃ 以上での加温が望ましいことが判明した。

実験例2

5

<改質アラピアガム:調製例11~15>

1 k gのアラビアガム(原料)を、表3に示すように、相対湿度を70%に調整した密閉恒湿容器の中に入れ、60~105℃にて12時間(調製例11~15)保存した後、それぞれ同湿度条件下で室温(25℃)まで冷却し、改質アラビアガムを取得した。

上記方法で取得した改質アラビアガム(調製例11~15)について、実験例 1と同様の方法で、(1)外観性状の変化、及び(2)平均分子量を調べた。さらに、得られた改質アラビアガム(調製例11~15)を用いて実験例1と同じ方法にてエマルションを調製し、また得られたエマルションの(3)平均粒子径及びその保存安定性を実験例1と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

調製例 $11\sim15$ で得られた改質アラビアガムについて求めた(1)外観性状の変化、及び(2) 平均分子量の結果を表3に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3) 平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表4に示す。

5 〈表3〉

試 料	加温条件		平均	外 観 性 状の変化
	相対湿度	温度、期間	分子量	
未処理ひ元了が	_	_	20万	_
4(原料))				
調製例11	70%	60℃、12時間	31万	付着,乾燥において変化なし
調製例12	70%	70℃、12時間	35万	付着,乾燥において変化なし
調製例13	70%	90℃、12時間	48万	付着,乾燥において変化なし
調製例14	70%	100℃、12時間	52万	わずかに付着が見られた
調製例15	70%	105℃、12時間	54万	粉砕物が互いに付着していた

この結果から、実験例1と同様に、アラビアガム(原料)を相対湿度70%の条件下で改質する場合、改質アラビアガムの平均分子量は、採用する温度条件が60℃から105℃と上昇するに従って温度依存的に増加することが判明した。外観性状の変化に関しては、相対湿度70%の条件下、90℃以下の温度条件ではなんら変化は生じないが、相対湿度70%の条件下、100℃以上、特に105℃での加温によって粉砕物同士が付着するという問題が生じた。

<表4>

10

エマルション調製に使	加温	加温条件		エマルションの平均粒子径(µm)		
用したアラピアカ゚ム	相対湿度	温度、期間	調製直後(a)	60℃7日保存後(b)	(b-a)	
未処理	_		1.20	8.85	7. 65	
(アラピアガム(原料))		<u>.</u>				
調製例11	70%	60℃, 12時間	0.83	1.58	0.75	
調製例12	70%	70℃, 12時間	0. 73	0.93	0. 20	
調製例13	70%	90℃,12時間	0.65	0.70	0.05	
調製例14	70%	100℃,12時間	0. 64	0.66	0.02	
調製例15	70%	105℃,12時間	0.63	0.64	0.01	

改質アラビアガム (調製例11~15) を用いて調製したエマルションの乳化

10

15

20

25

力を示すこの結果から、相対温度70%の条件下において、アラピアガムの加温温度条件が60℃から105℃と上昇するに従って、得られるエマルションの平均粒子径が小さくなり、かつその粒子径の経時的安定性が向上することが判明した。この結果は、アラビアガムの改質処理に採用する温度条件が相対湿度70%の条件下で60℃から105℃と上昇するに従って、改質アラビアガムの乳化力が温度依存的に向上することを示すものである。また、上記調製例11~15及び実験例1に示す調製例8~10との対比から、低温処理でも処理時間を長くすることにより高温処理と同じ改質効果が得られること、同一条件下(相対湿度、温度)では加温処理期間を長くすることによって改質アラビアガムの乳化力が処理期間依存的に向上すること、高温処理(調製例14及び15)によって生じる外観や作業性や取り扱い上の不都合は、低温処理で長期間加温(調製例10)することによって回避できることがわかる。

また、これらの結果から、相対湿度 70% 条件下では、作業性や取り扱いの点から、温度 100% 以下、好ましくは 90% 以下での加温処理が望ましいことが判明した。

実験例3

< 改質アラピアガム: 調製例16~18>

1 kgのアラビアガム(原料)を、表5に示すように、相対湿度を60%に調整した密閉恒湿容器の中に入れ、40~80%にて7日間保存した後、同湿度条件下で25%まで冷却し、改質アラビアガム(調製例16~18)を取得した。

上記方法で取得した改質アラビアガム (調製例16~18) について、実験例 1と同様の方法で、(1)外観性状の変化、及び(2)平均分子量を調べた。さらに、得られた改質アラビアガム (調製例16~18) を用いて実験例1と同じ方法にてエマルションを調製し、また得られたエマルションの(3)平均粒子径及びその保存安定性を実験例1と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

調製例16~18で得られた改質アラビアガムについて求めた(1)外観性状の変化、及び(2) 平均分子量の結果を表5に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3)平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表6

に示す。

<表5>

試 料	加温条件		平均分子量	外観性状の変化
	相対温度	温度,期間		
未処理 (アラピアカ゚ム(原料))	-	_	20万	_
調製例16	60%	40℃, 7日	32万	付着,乾燥において変化なし
調製例17	60%	60℃,7日	52万	付着,乾燥において変化なし
調製例18	60%	80℃, 7日	60万	付着,乾燥において変化なし

この結果から、アラビアガム(原料)を相対湿度60%の条件下で改質する場合、採用する温度条件が40℃から80℃と高くなるに従って、改質アラビアガムの平均分子量が温度依存的に増加することが判明した。また、相対湿度60%で80℃の加熱処理では、7日間の処理によってもアラビアガムがお互いに付着するといった問題は生じなかった。

<表6>

5

10

エマルション調製に使用	加温条件		エマルションの平均粒子径 (µm)		安定性
したアラピアカ゚ム	相対湿度	温度,期間	調製直後(a)	60℃7日保存後(b)	(b-a)
未処理 (アラピアカ゚ム(原料))	-	_	1. 20	8. 85	7.65
調製例16	60%	40℃, 7日	0.84	1.52	0.68
調製例17	60%	60℃, 7日	0.64	0. 67	0.03
調製例18	60%	80℃,7日	0. 61	0.61	0.00

改質アラビアガム (調製例16~18) を用いて調製したエマルションの乳化性を示すこの結果から、アラビアガム (原料) を相対湿度60%の条件下で改質する場合、採用する温度条件が40℃から80℃と高くなるに従って、改質アラビアガムの平均粒子径が小さくなり、また粒子径の経時的安定性も高まることが判明した。

この結果は、アラビアガムの改質処理に採用する温度条件を相対湿度60%の 15 条件下で40℃から80℃に高くすることによって、改質アラビアガムの乳化力 が温度依存的に向上することを示すものである。

実験例4

10

<改質アラビアガム:調製例19~27>

1 kgのアラビアガム (原料) を、表 7 に示すように、相対湿度が $10 \sim 90\%$ に調整された密閉恒湿容器の中に入れ、90%にて 12 時間保存した後、同湿度条件下で室温 (25%) まで冷却し、改質アラビアガム (調製例 $19 \sim 27$) を取得した。

上記方法で取得した改質アラビアガム (調製例19~27) について、実験例 1と同様の方法で、(1)外観性状の変化、及び(2)平均分子量を調べた。さらに、得 られた改質アラビアガム (調製例19~27) を用いて実験例1と同じ方法にて エマルションを調製し、また得られたエマルションの(3)平均粒子径及びその保存 安定性を実験例1と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

調製例19~27で得られた改質アラビアガムについて求めた(1)外観性状の変化、及び(2) 平均分子量の結果を表7に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3)平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表8に示す。

15 〈表7〉

試 料	加温条件		平均	外観性状の変化
	相対湿度	温度、期間	分子量	
未処理 (アラピアカ゚ム(原料))	_	_	20万	_
調製例19	10%	90℃, 12時間	23万	表面がかなり乾燥している
調製例20	20%	90℃, 12時間	29万	表面が乾燥している
調製例21	30%	90℃,12時間	32万	付着,乾燥において変化なし
調製例22	40%	90℃,12時間	35万	付着,乾燥において変化なし
調製例23	50%	90℃,12時間	42万	付着,乾燥において変化なし
調製例24	60%	90℃,12時間	46万	付着,乾燥において変化なし
調製例25	70%	90℃,12時間	48万	付着,乾燥において変化なし
調製例26	80%	90℃,12時間	51万	粉砕物の一部が付着している
調製例27	90%	90℃, 12時間	52万	粉砕物が互いに付着して、飴状の 大きな塊になっている

この結果から、アラビアガム(原料)を90℃で加温して改質する場合、採用する相対湿度条件が10%から90%に高くなるに従って、得られる改質アラビアガムの平均分子量が湿度依存的に増加することが判明した。外観性状の変化に関

しては、相対湿度 $30\sim70\%$ 条件下ではなんら変化は生じないが、相対湿度 $10\sim20\%$ 条件下では湿度が低すぎるため表面の乾燥が進むという問題、また相対湿度 $80\sim90\%$ 、特に 90%では湿度が高すぎるため粉砕物同士が付着して飴状の塊ができるという問題が生じた。

5 〈表8〉

エマルション調製に使用	加温条件		エマルション	安定性	
したアラピアガム	相対温度	温度、期間	調製直後(a)	60℃7日保存後(b)	(b-a)
未処理	_	-	1.20	8. 85	7.65
(アラピアガム(原料))					
調製例19	10%	90℃,12時間	1.08	4. 38	3. 30
調製例20	20%	90℃, 12時間	0.88	1.95	1.07
調製例21	30%	90℃,12時間	0. 79	1.25	0.46
調製例22	40%	90℃, 12時間	0.74	0.95	0. 21
調製例23	50%	90℃,12時間	0.69	0.81	0.12
調製例24	60%	90℃,12時間	0. 66	0.75	0.09
調製例25	70%	90℃, 12時間	0.65	0. 70	0. 05
調製例26	80%	90℃,12時間	0.65	0.68	0.03
調製例27	90%	90℃,12時間	0.62	0.63	0.01

改質アラビアガム (調製例19~27) を用いて調製したエマルションの乳化力を示すこの結果から、アラビアガムの加温に採用する相対湿度条件が10%から90%と高くなるに従って、得られるエマルションの平均粒子径が小さくなり、かつその粒子径の経時的安定性が向上することが判明した。この結果は、アラビアガムの改質処理に採用する相対湿度条件が10%から90%と高くなるに従って、改質アラビアガムの乳化力が湿度依存的に向上することを示すものである。

これらの結果から、アラビアガムの乳化力向上(改質化)には、相対湿度20%以上、好ましくは30%以上の条件下での加温が望ましいこと、作業性や取り扱いの点からは、相対湿度80%以下、好ましくは70%以下の条件下での加温が望ましいことが判明した。

実験例5

10

15

< 改質アラビアガム: 調製例28~30>

1 kgのアラビアガム (原料) を、表 9 に示すように、相対湿度が 3 0 %、 5 0 %、 7 0 % に調整された密閉恒湿容器の中に入れ、 1 5 0 % にて 1 2 時間保存した後、同湿度条件下で室温 (2 5 %) まで冷却し、改質アラビアガム (調製例 $2 8 \sim 3 0$) を取得した。

上記方法で取得した改質アラビアガム (調製例28~30) について、実験例 1と同様の方法で、(1)外観性状の変化、及び(2)平均分子量を調べた。さらに、得 られた改質アラビアガム (調製例28~30) を用いて実験例1と同じ方法にて エマルションを調製し、また得られたエマルションの(3)平均粒子径及びその保存 安定性を実験例1と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

10 調製例28~30で得られた改質アラビアガムについて求めた(1)外観性状、及び(2) 平均分子量の結果を表9に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3)平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表10に示す。 <表9>

試 料	加温条件		平均分子量	外観性状の変化
	相対湿度	温度、期間		
未処理(アデ・アガム(原料))	_		20万	_
調製例28	30%	150℃,12時間	53万	やや乾燥するが、ガム同士の付着 は見られない
調製例29	50%	150℃,12時間	56万	付着,乾燥において変化なし
調製例30	70%	150℃, 12時間	59万	ガム同士の付着見られるが、ガム の乾燥は見られない

アラビアガムを、温度150℃で12時間加温処理しても相対湿度30~70%の条件下では、乾燥及び付着に関して大きな影響はなかった。

<表10>

15

エマルション調製に使用	加温条件		エマルション	安定性	
したアラピアカ゚ム	相対湿度	温度、期間	調製直後(a)	60℃7日保存後(b)	(b-a)
未処理(アラピアカ゚ム		_	1. 20	8. 85	7.65
(原料))					
調製例28	30%	150℃, 12時間	0.64	0.70	0.06
調製例29	50%	150℃, 12時間	0.63	0.68	0.05
調製例30	70%	150℃, 12時間	0. 63	0.66	0.03

改質アラビアガム(調製例28~30)を用いて調製したエマルションの乳化力を示すこの結果から、アラビアガムの加温を150℃もの高温で行うことによ

り、湿度条件 $30\sim70$ %に関わらず、いずれも得られるエマルションの平均粒子径が小さく、かつその粒子径の経時的安定性も高かった。この結果は、アラビアガムの改質処理に採用する温度が 150 ℃と高い場合、相対湿度($30\sim70$ %)に関わらず高い乳化力を有する改質アラビアガムが得られることを示すものである。また、温度 150 ℃、相対湿度 70 %以下の条件下では、外観の変化もなく作業性や取り扱いの支障も生じないことがわかった。

実験例6

15

20

<改質アラビアガム:調製例31~34>

1 k gのアラビアガム (原料) を、表11に示すように、相対湿度が60%、70%、80%及び90%に調整された密閉恒湿容器の中に入れ、60℃にて7日間保存した後、同湿度条件下で室温(25℃)まで冷却し、改質アラビアガム(調製例31~34)を取得した。

上記方法で取得した改質アラビアガム (調製例 3 1~3 4) について、実験例 1 と同様の方法で、(1) 外観性状の変化、及び(2) 平均分子量を調べた。さらに、得られた改質アラビアガム (調製例 3 1~3 4) を用いて実験例 1 と同じ方法にてエマルションを調製し、また得られたエマルションの(3) 平均粒子径及びその保存安定性を実験例 1 と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

調製例 $31\sim34$ で得られた改質アラビアガムについて求めた(1)外観性状の変化、及び(2) 平均分子量の結果を表11に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3) 平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表12に示す。

<表11>

試 料	加温条件		平均分子量	外観性状の変化
	相対湿度	温度、期間		
未処理(アラビ アが ム(原料))	_	_	20万	_
調製例31	60%	60℃, 7日間	52万	付着,乾燥において変化なし
調製例32	70%	60℃,7日間	53万	付着、乾燥において変化なし
調製例33	80%	60℃,7日間	52万	ややガム同士の付着見られる
調製例34	90%	60℃,7日間	54万	ガム同士が付着している

アラビアガムを、温度60℃、相対温度70%以下の条件下で7日間加温しても、乾燥やアラビアガム同士の付着などといった問題は全く生じなかった。また、温度60℃、相対湿度80%の条件下ではやや付着がみられたものの大きな影響はなかった。一方、温度60℃、相対湿度90%の条件では多湿のためアラビアガム同士が付着して塊ができるという問題が生じた。

<表12>

5

10

20

エマルション調製に使用	加温	条件	エマルション	安定性	
したアラピアカ゚ム	相対湿度	温度、期間	調製直後(a)	60℃7日保存後(b)	(b-a)
未処理 (アラピアカ゚ム	_	_	1.20	8.85	7.65
(原料))					
調製例31	60%	60℃, 7日間	0.64	0.67	0.03
調製例32	70%	60℃, 7日間	0.63	0. 65	0.02
調製例33	80%	60℃, 7日間	0.63	0.64	0.01
調製例34	90%	60℃,7日間	0.63	0.64	0.01

改質アラビアガム (調製例 3 1 ~ 3 4) を用いて調製したエマルションの乳化力を示すこの結果から、60℃で相対湿度80%以下であれば、殆ど作業性や取り扱いの支障もなく、高い乳化力を有する改質アラビアガムが得られることがわかる。また、乳化力の向上には60℃で相対湿度80%の加温処理で充分であり、それより高い相対湿度条件を採用しても乳化力の向上に余り影響がないことがわかった。

実験例7

15 < 改質アラビアガム:調製例35~37>

1 kgのアラビアガム(原料)を、表13に示すように、相対湿度が90%に 調整された密閉恒湿容器の中に入れて90%にて12時間保存した後、相対湿度 が $50\% \sim 90\%$ に調整された密閉恒湿容器の中に移し替え、同湿度条件下で室 温 (25%) まで冷却し、改質アラピアガム(調製例 $35 \sim 37$)を取得した。

上記方法で取得した改質アラビアガム (調製例35~37) について、実験例 1と同様の方法で、(1)外観性状の変化、及び(2)平均分子量を調べた。さらに、得 られた改質アラビアガム (調製例35~37) を用いて実験例1と同じ方法にて エマルションを調製し、得られたエマルションの(3)平均粒子径及びその保存安定

性を実験例1と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

調製例35~37で得られた改質アラビアガムについて求めた(1)外観性状の変化、及び(2) 平均分子量の結果を表13に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3)平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表14に示す。

<表13>

5

10

15

試 料	מל	温条件	冷却条件		平均	外観性状の変化
	温度	相対湿度	温度	相対湿度	分子量	
未処理(アラピアカ゚ム(原料))	_	_		_	20万	_
調製例35	90℃	90%	25℃	50%	52万	付着,乾燥において変化なし
調製例36	90℃	90%	25℃	75%	52万	僅かに粉砕物同士の付着が 認められる
調製例37	90℃	90%	25℃	90%	5275	粉砕物が互いに付着して、飴 状の大きな塊になっている

前述した実験例4の調製例27及び上記調製例37において示すように、アラピアガム(原料)を90℃で90%という高温多湿条件下で処理し、同湿度条件下で冷却した場合、得られる改質アラビアガムは、乳化力においては優れているものの、粉砕物が互いに付着し飴状の大きな塊を形成して取り扱いにくいという問題があった。

本実験例7の結果から、こうした相対湿度90%以上の条件下でアラビアガムを処理した場合に生じるこうした問題は、加温処理後、相対湿度75%以下、好ましくは50%以下の条件下で冷却することにより解消することが判明した。

<表14>

		T		1-1 ()	
エマルション調製	加温条件(90℃)	冷却条件(25℃)	エマルションの平均	粒子径(μm)	安定性
に使用したアラピアカ゚ム	相対湿度	相対湿度	調製直後(a)	60℃,7日 保存後(b)	(b-a)
未処理 (アラピアカ゚ム(原料))		-	1. 20	8. 85	7. 65
調製例35	90%	50%	0.63	0.64	0.01
調製例36	90%	75%	0.63	0.64	0. 01
調製例37	90%	90%	0.63	0.64	0. 01

また、表14に示す結果からわかるように、エマルションの乳化力は、その調製に使用する改質アラピアガムの加温条件に依存し、冷却条件によって左右されないことが判明した。

以上のことを総合するに、アラビアガムは、高温多湿条件下で処理することによって優れた乳化力を備えるように効率よく改質することができる反面、当該条件では粉砕物同士が付着してその後の乳化剤としての使用が困難になるという問題があるものの、こうした外観形状の問題は、高温多湿条件下で処理した後に、低湿条件下で冷却することによって、乳化力に影響を与えることなく、解消することがわかった。

10

15

20

25

5

実験例8

<改質アラビアガム:調製例38~39>

1kgのアラビアガム (原料) を、表15に示すように、相対温度が80%に 調整された密閉恒湿容器の中に入れて60℃にて7日間保存した後、相対湿度が75%に調整された密閉恒湿容器の中に移し替え、同湿度条件下で室温(25℃)まで冷却し、改質アラビアガム(調製例38)を取得した。なお、比較のため、相対湿度が80%条件下、60℃にて7日間保存後、同湿度条件下で室温(25℃)まで冷却して改質アラビアガムを作成した(調製例39)。

上記方法で取得した改質アラビアガム (調製例38~39) について、実験例 1と同様の方法で、(1)外観性状の変化、及び(2)平均分子量を調べた。さらに、得られた改質アラビアガム (調製例38~39) を用いて実験例1と同じ方法にてエマルションを調製し、得られたエマルションの(3)平均粒子径及びその保存安定性を実験例1と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

調製例38~39で得られた改質アラビアガムについて求めた(1)外観性状の変化、及び(2) 平均分子量の結果を表15に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3)平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表16に示す。

<表15>

試 料	加温条件		冷却条件 (25℃)	平均 分子量	外観性状の変化
	温度,期間	相対湿度	相対湿度		
未処理(アラピアカ゚ム (原料))	-		_	20万	. —
調製例38	60℃, 7日	80%	75%	52万	付着,乾燥において変化なし
調製例39	60℃, 7日	80%	80%	52万	わずかにガム同士が付着している

<表16>

エマルション調製に使用し	加温条件 (60℃)	冷却条件(25℃)	エマルションの平均	安定性	
たアラピアガム	相対湿度	相対湿度	調製直後(a)	60℃7日 保存後(b)	(b-a)
未処理(アラピアカ゚ム(原料))	-	_	1.20	8. 85	7.65
調製例38	80%	75%	0.63	0.64	0.01
調製例39	80%	80%	0.63	0.64	0.01

以上の結果から、アラビアガム(原料)を60℃、相対湿度80%の条件で加温 処理した場合にみられるガム同士の若干の付着現象は、冷却をそれより低湿の条件で行うことにより、乳化力に影響を与えることなく解消することがわかった。 また、実験例7と同様に、エマルションの乳化力は、その調製に使用する改質アラビアガムの加温条件に依存し、冷却条件によって左右されなかった。

10 実験例 9

5

15

<改質アラビアガム:調製例40~43>

1 kgのアラビアガム (原料) を、表17に示すように、相対湿度が100% に調整された密閉恒湿容器の中に入れて125%または150%にて12時間保存した後、相対湿度が75%に調整された密閉恒湿容器の中に移し替え、該湿度条件下で室温 (25%) まで冷却し、改質アラビアガム (調製例40、42) を取得した。なお、比較のため、相対湿度が100%条件下、125%または150%にて12時間保存後、同じ湿度条件下で室温 (25%) まで冷却して改質アラビアガムを (調製例41、43) を取得した。

上記方法で取得した改質アラピアガム (調製例40~43) について、実験例 1と同様の方法で、(1)外観性状の変化、及び(2)平均分子量を調べた。さらに、得られた改質アラピアガム (調製例40~43) を用いて実験例1と同じ方法にてエマルションを調製し、得られたエマルションの(3)平均粒子径及びその保存安定性を実験例1と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

調製例 $40\sim43$ で得られた改質アラビアガムについて求めた(1)外観性状の変化、及び(2) 平均分子量の結果を表17に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3) 平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表18に示す。

10 〈表17〉

5

試料	加温条件	‡	冷	却条件	平均	外観性状の変化
1	温度、期間	湿度	温度	相対温度	分子量	
未処理(アラピアカ゚ム (原料))	_			_	20万	
調製例40	125℃, 12h	100%	25℃	75%	58万	付着,乾燥において変化 なし
調製例41	125℃, 12h	100%	25℃	100%	58万	粉砕物が互いに付着して 飴状の大きな塊となって いる
調製例42	150℃, 12h	100%	25℃	75%	62万	付着において変化なし、 ガムの表面が少し乾燥し ている
調製例43	150℃, 12h	100%	25℃	100%	62万	粉砕物が互いに付着して 非常に大きな飴状の塊と なっている

<表18>

エマルション調製に	加温条件(12h)	冷却条件(25℃)	エマルションの平均	安定性	
使用したアラビアガ	相対湿度、温度	相対湿度	調製直後(a)	60℃7日	(b-a)
ム	127-912-0-0	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		保存後(b)	<u> </u>
未処理	_		1.20	8. 85	7.65
(アラピアカ゚ム(原料))					
調製例40	100%, 125℃	75%	0.61	0.61	0.00
調製例41	100%, 125℃	100%	0.61	0.61	0.00
調製例42	100%, 150℃	75%	0.63	0.66	0.03
調製例43	100%, 150℃	100%	0.63	0.66	0.03

15

20

以上の結果から、アラビアガム(原料)を125~150℃、相対湿度100% の条件下で加温処理し同湿度で冷却した場合にみられるガム同士の付着及び塊状 現象は、冷却を相対湿度75%条件下で行うことにより、乳化力に影響を与える ことなく解消することがわかった。また、実験例7と同様に、エマルションの乳 化力は、その調製に使用する改質アラビアガムの加温条件に依存し、冷却条件に よって左右されなかった。

実験例10 改質アラビアガム:調製例44

70kgのアラビアガム(原料)を、100L容スチール製ドラム缶に入れ、 10 蓋を閉めて密閉し、ドラム缶内が相対湿度95%、温度90℃となるように調整 して、12時間加温処理をした。次いで、ドラム缶の蓋を相対湿度50%、温度 25℃の条件下の室内で開け、開放した状態でアラビアガムが25℃になるまで 冷却した(改質アラビアガム:調製例44)。

上記方法で取得した改質アラビアガム(調製例44)について、実験例1と同様の方法で、(1)外観性状の変化、及び(2)平均分子量を調べた。さらに、得られた改質アラビアガム(調製例44)を用いて実験例1と同じ方法にてエマルションを調製し、得られたエマルションの(3)平均粒子径及びその保存安定性を実験例1と同じ方法で調べて、改質アラビアガムの乳化力を評価した。

求めた(1)外観性状の変化、及び(2) 平均分子量の結果を表19に示す。また上記改質アラビアガムで調製したエマルションの(3) 平均粒子径及びその経時的安定性を調べた結果を表20に示す。

<表19>

試 料	加温条件 (閉鎖系)		冷却条件 (開放系)		平均 分子量	外観性状の変化
	温度	相対湿度	温度	相対湿度		
未処理(アラビアガム(原料))	-	_	_	_	20万	
調製例44	90℃	95%	25℃	50%	53万	付着,乾燥におい て変化なし

<表20>

エマルション調製に使	加温条件(90℃)	冷却条件(25℃)	「中のくEcylor」	匀粒子径μm	安定性
用したアラピアガム	相対湿度	相対湿度	調製直後	60℃7日 保存後(b)	(b-a)
未処理 (アラビアガム(原料))	_	-	1.20	8.85	7.65
調製例44	閉鎖系:95%	開放系:50%	0.62	0.63	0.01

表20の結果からわかるように、上記加温処理(相対湿度95%、90℃での加熱)により、乳化力に優れた改質アラビアガムが取得できた。外観性状に関しては、加温処理後にドラム缶を開封した直後は、アラビアガムの粉砕物は互いに付着しているのが観察されたが、ドラム缶の蓋を開けて放湿し、低湿条件下で開放した状態で冷却することによって得られたアラビアガムの粉砕物は互いに付着しておらず、未処理のアラビアガムと比較して、外観性状において変化は認められなかった。

10 実施例1 β-カロチン乳化製剤(乳化色素製剤)

<処方>

5

βーカロチン30%懸濁液	5 (重量%)
中鎖トリグリセライド	1 0
改質アラビアガム(調製例	44) 17
_ 水	6 8
合計	100重量%

台 計 100単単 2 100単単 2

gに溶解し、遠心分離により異物を除去して、20重量%のアラビアガム水溶液を調製した。これを乳化剤として用いて、これに、予めβーカロチン30%懸濁20 液50gに中鎖トリグリセライド(オクタン酸・デカン酸トリグリセライド、O.D.O(商品名、日清製油株式会社製))100gを配合して150℃にて加熱して溶解しておいた混合液を添加し、攪拌混合した。これをホモジナイザー(APVGAULIN社製)にて乳化し(圧力4.4Mpa(450kg/cm²)でのホモジナイズを4回)、乳化色素製剤であるβーカロチン乳化製剤を調製した。

15

10

15

実施例2 オレンジ乳化香料(乳化香料)

<処方>

オレンジ香料	2 (重量%)
中鎖トリグリセライド	1 3
改質アラビアガム(調製例44)	1 7
水	6 8
A 計	100重量%

調製例44で得られた改質アラビアガム(分子量53万)170gを水680gに溶解し、遠心分離して異物を除去し、20重量%のアラビアガム水溶液を調製した。これを乳化剤として、これに、予めオレンジ香料20gと中鎖トリグリセライド(オクタン酸・デカン酸トリグリセライド、O. D. O(商品名、日清製油株式会社製))130gを室温下でよく混合して調製しておいた混合液を添加し、攪拌混合した。これをホモジナイザー(APV GAULIN社製)にて乳化し(圧力4.4Mpa(450kg/cm²)でのホモジナイズを4回)、乳化香料であるオレンジ乳化香料を調製した。

実施例3 DHA(ドコサヘキサエン酸)乳化製剤

<処方>

	DHA20%含有魚油	5 (重量%)
20	中鎖トリグリセライド	1 0
	改質アラビアガム(調製例44)	1 7
	水	6 8
	合 計	100重量%

調製例44で得られた改質アラビアガム(分子量53万)170gを水680 gに溶解し、遠心分離して異物を除去して、20重量%のアラビアガム水溶液を 調製した。これを乳化剤として、これに、予めDHA20重量%含有魚油50g と中鎖トリグリセライド(オクタン酸・デカン酸トリグリセライド、O.D.O (商品名、日清製油株式会社製))100gとの混合物を80℃に加熱し、混合し て調製しておいた混合液を添加し、攪拌混合した。これをホモジナイザー(APV GAULIN社製)にて乳化し(圧力4.4Mpa(450kg/cm²)でのホモジナイズを4回)、

10

15

DHA乳化製剤を調製した。

産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、アラビアガムを相対湿度30~100%の雰囲気下で、40℃以上、好ましくは40~100℃に加温することにより、乳化力に優れた改質アラビアガムを取得することができる。特に相対湿度として30~80%を採用することにより、加温時にアラビアガム同士が付着して塊状になることを防止しながらも、効率よく改質アラビアガムを取得することができる。

さらに本発明によれば、アラビアガムを相対湿度80%以上、特に80%より高い相対湿度雰囲気下で、60℃以上に加温した後、加温時に採用した相対湿度よりも低い湿度条件下で冷却することにより、アラビアガム同士が付着したり塊状になることを防止しながらも、効率よく改質アラビアガムを取得することができる。

従って、本発明の方法は、塊状化、付着または着色など、その後の作業性や取り扱い性の低下を伴うことなく、乳化力が向上した改質アラビアガムを取得する 方法として有用であるとともに、アラビアガムを改質してその乳化力を効率よく 向上させる方法として有用である。

斯くして調製される本発明の改質アラビアガムは、精油、油性色素、油性香料、油溶性ビタミン等の各種の疎水性物質の乳化に好適に使用することができる。本 20 発明の改質アラビアガムを用いて調製されるエマルションは、通常(未処理)のアラビアガムを用いて調製したエマルションと比較して、粒子の粒度分布が均一であり、かつ、加熱や長期保存、経時変化などの虐待(過酷条件)により、エマルション粒子同士が、凝集したり、合一して粒子が劣化することが有意に抑制されており、非常に安定である。

請求の範囲

- 1. アラビアガムを、相対湿度30~100%の雰囲気下で40℃以上に加温する工程を有する、アラビアガムの改質方法。
- 5 2. アラビアガムの加温を、相対湿度70~100%の雰囲気下で行う、請求項1に記載のアラビアガムの改質方法。
 - 3. アラビアガムの加温を、閉鎖系恒温条件下で行う請求項1に記載のアラビアガムの改質方法。
- 4. アラビアガムを、相対湿度30~80%の雰囲気下で40~100℃にて10 加温する工程を有する、請求項1に記載のアラビアガムの改質方法。
 - 5. アラビアガムの加温を、相対湿度70~80%の雰囲気下で行う、請求項4に記載のアラビアガムの改質方法。
 - 6. アラビアガムを、相対湿度80~100%の雰囲気下で60~150℃に て加温し、相対湿度75%以下の雰囲気下で室温以下に冷却する工程を有する、
- 15 請求項1に記載のアラビアガムの改質方法。
 - 7. アラビアガムの加温を60~100℃で行う、請求項6に記載のアラビアガムの改質方法。
 - 8. アラビアガムを、相対湿度80~100%の閉鎖系雰囲気下で60~150℃にて加温し、次いで開放系にて室温まで冷却する工程を有する、請求項1に記載のアラビアガムの改質方法。
 - 9. アラビアガムの加温を60~100℃で行う、請求項8に記載のアラビアガムの改質方法。
 - 10. アラビアガムの乳化力向上方法である請求項1に記載のアラビアガムの改質方法。
- 25 11. 請求項1に記載される方法によって得られる改質アラビアガム。
 - 12. 請求項1に記載される方法によって得られる改質アラビアガムを有効成分とする乳化剤。
 - 13. 請求項1に記載される方法によって得られる改質アラビアガムを乳化剤として用いるエマルションの調製方法。

10

- 14. エマルションが、精油、油性香料、油性色素、油溶性ビタミン、多価不飽和脂肪酸、動植物油、ショ糖酢酸イソ酪酸エステル、及び中鎖トリグリセライドよりなる群から選択される少なくとも1種の疎水性物質を分散質として有するO/W型またはW/O/W型のエマルションである請求項13に記載のエマルションの調製方法。
- 15. 請求項13に記載される方法によって調製されるエマルション。
- 16. 精油、油性香料、油性色素、油溶性ビタミン、多価不飽和脂肪酸、動植物油、ショ糖酢酸イソ酪酸エステル、及び中鎖トリグリセライドよりなる群から選択される少なくとも1種の疎水性物質を分散質として有するO/W型またはW/O/W型のエマルションである請求項15に記載のエマルション。

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08B37/00, A23L1/053		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed	by classification symbols)	
Int.Cl ⁷ C08B37/00, A23L1/053		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA(STN), REGISTRY(STN), WPIDS(STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category* Citation of document, with indication, where ap	opropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
A JP 2000-166489 A (The Nisshi 20 June, 2000 (20.06.00), Full text (Family: none)	n Oil Mills, Ltd.), 1-16	
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 24 September, 2002 (24.09.02)	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 08 October, 2002 (08.10.02)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Faccimile No	Telephone No.	

C

	1		
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' C08B37/00, A23L1/053			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))			
Int. Cl' C08B37/00, A23L1/053			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)		
CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の		関連する	
カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号	
A JP 2000-166489 A 0.06.20, 文献全体 (ファミリ		1-16	
·			
□ C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献		
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表		
もの 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理能 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの			
」「E」国際田嶼市前の田嶼または特許であるが、国際田嶼市 の生涯のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで		当該文献のみで発明	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行の新規性又は進歩性がないと考えられるもの			
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、		
文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せ 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの			
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 24.09.02	国際調査報告の発送日 05.1	0.02	
国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4P 861		4P 8615	
日本国特許庁(ISA/JP)	内藤 伸一		
郵便番号100-8915		財領 0.400	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3492	